

B23

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-48769

(43) 公開日 平成9年(1997)2月18日

(51) Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 D 263/44			C 07 D 263/44	
B 01 J 21/04			B 01 J 21/04	X
21/06			21/06	X
23/02			23/02	X
23/06			23/06	X

審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-200905

(22) 出願日 平成7年(1995)8月7日

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 銀谷 正晴

新潟県新潟市太夫浜182番地 三菱瓦斯化  
学株式会社新潟研究所内

(54) 【発明の名称】 2, 4-オキサゾリジンジオン類の製造方法

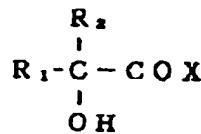
(57) 【要約】

【課題】高価なアルカリ金属化合物を使用することなく、2,4-オキサゾリジンジオン類を高収率で容易に製造する方法を提供する。

【構成】2-ヒドロキシカルボン酸エステル類または2-ヒドロキシカルボン酸アミド類と、尿素とを100~250°Cの温度で反応させる。

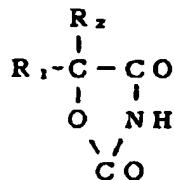
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(I)で表される2-ヒドロキシカルボン酸エステル類または2-ヒドロキシカルボン酸アミド類と、尿素とを100~250℃の温度で反応させること



(I)

( $R_1$  および  $R_2$  は水素原子、低級アルキル基、フェニル基、ベンジル基または複素環基、Xは低級アルコキシ基またはアミノ基であり、 $R_1$  と  $R_2$  は同一でも、異なる



(II)

( $R_1$  および  $R_2$  は水素原子、低級アルキル基、フェニル基、ベンジル基または複素環基であり、 $R_1$  と  $R_2$  は同一でも、異なるても良い)、

【請求項2】銅、ベリリウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、チタン、錫、鉛、バナジウム、アンチモン、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、マンガンおよび鉄から選ばれた一種以上の金属単体または化合物を触媒に用いる請求項1記載の2,4-オキソリジンジオン類の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する分野】本発明は2,4-オキソリジンジオン類の製造方法に関する。2,4-オキソリジンジオン類は、例えば写真用黄色カプラーの製造中間体として、あるいは医薬品の製造中間体として重要な物質である。

## 【0002】

【従来の技術】2,4-オキソリジンジオン類の製造方法としては、従来①2-ヒドロキシカルボン酸エステル類と尿素とをエタノール中、当量のナトリウムエチラートの存在下に加熱して2,4-オキソリジンジオン類のナトリウム塩を得、これを酸で中和して遊離の2,4-オキソリジンジオン類を得る方法〔ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイアティ (J A C S) 63巻2376~2379頁(1941)〕、②2-ヒドロキシカルボン酸アミド類と炭酸エステルとをアルコール中、当量のナトリウムアルコラートの存在下に加熱して2,4-オキソリジンジオン類のナトリウム塩を得、これを酸で中和して遊離の2,4-オキソリジンジオン類を得る方法〔ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイアティ (J A C S) 67巻

を特徴とする一般式(II)で表される2,4-オキソリジンジオン類の製造方法。

## 【化1】

【化2】

522~523頁(1945)〕、③2-ヒドロキシカルボン酸エステル類とシアノ酸アルカリとをアルコール中で加熱して2,4-オキソリジンジオン類のアルカリ金属塩を得、これを酸で中和して遊離の2,4-オキソリジンジオン類を得る方法(特開昭59-216882号)等が提案されている。

## 【0003】

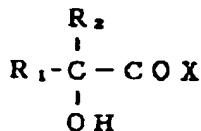
【発明が解決しようとする課題】従来の2,4-オキソリジンジオン類の製造法は、何れも高価なアルカリ金属化合物を当量必要とする。しかもこのために、反応で得られる2,4-オキソリジンジオン類はアルカリ金属塩であり、遊離の2,4-オキソリジンジオン類を得るためにには中和、脱塩等の繁雑な操作が必要である。本発明の目的は、高価なアルカリ金属化合物を使用することなく、2,4-オキソリジンジオン類を高収率で容易に製造する方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記の如き課題を有する2,4-オキソリジンジオン類の製造法について鋭意検討を行った結果、2-ヒドロキシカルボン酸エステル類または2-ヒドロキシカルボン酸アミド類と、尿素とを100~250℃の温度で反応させることにより、2,4-オキソリジンジオン類が高収率で容易に得られることを見い出し、本発明に到達した。

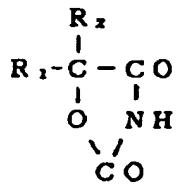
【0005】即ち本発明は、一般式(I)で表される2-ヒドロキシカルボン酸エステル類または2-ヒドロキシカルボン酸アミド類と、尿素とを100~250℃の温度で反応させることを特徴とする一般式(II)で表される2,4-オキソリジンジオン類の製造方法、

## 【化3】



(I)

( $\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  は水素原子、低級アルキル基、フェニル基、ベンジル基または複素環基、 $\text{X}$  は低級アルコキシ基またはアミノ基であり、 $\text{R}_1$  と  $\text{R}_2$  は同一でも、異なる



(II)

( $\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  は水素原子、低級アルキル基、フェニル基、ベンジル基または複素環基であり、 $\text{R}_1$  と  $\text{R}_2$  は同一でも、異なるても良い)、  
【化4】

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明の反応は通常、2-ヒドロキシカルボン酸エステル類または2-ヒドロキシカルボン酸アミド類と尿素の混合液に触媒を添加し、次いで加熱することにより行われる。原料に用いられる2-ヒドロキシカルボン酸エステル類または2-ヒドロキシカルボン酸アミド類としては、グリコール酸、乳酸、2-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシイソ酪酸、2-ヒドロキシ吉草酸、2-ヒドロキシヘキサン酸、マンデル酸、2-ヒドロキシ-3-フェニルプロピオン酸、2-(2-チエニル)グリコール酸などの2-ヒドロキシカルボン酸類の低級アルキルエステルまたはアミドが挙げられる。

【0007】原料の2-ヒドロキシカルボン酸エステル類または2-ヒドロキシカルボン酸アミド類と尿素との比率は、尿素1モルに対して2-ヒドロキシカルボン酸エステル類または2-ヒドロキシカルボン酸アミド類を1~5モルの範囲とすることが望ましい。尿素に対する2-ヒドロキシカルボン酸エステル類または2-ヒドロキシカルボン酸アミド類のモル比が1より小さい場合には尿素自身の副反応により2,4-オキサゾリジンジオン類の選択性が低下する。また尿素に対する2-ヒドロキシカルボン酸エステル類または2-ヒドロキシカルボン酸アミド類のモル比が5より大きい場合には回収循環される2-ヒドロキシカルボン酸エステル類または2-ヒドロキシカルボン酸アミド類が多くなるため、経済的に好ましくない。

【0008】本発明の反応は、反応温度を100°C以上にすることにより触媒を用いなくとも進行するが、触媒を用いることが望ましい。触媒には、銅、ベリリウム、

カルシウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、チタン、錫、鉛、バナジウム、アンチモン、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、マンガンおよび鉄から選ばれた一種以上の金属単体または化合物が用いられ、特に限定されないが、一般に、この金属粉、金属板、酸化物、水酸化物、無機塩、炭酸塩、塩基性炭酸塩、有機酸塩等が用いられる。またこれらの触媒が反応系中に存在する有機化合物、例えば2-ヒドロキシカルボン酸エステル類、2-ヒドロキシカルボン酸アミド類、2,4-オキサゾリジンジオン類、尿素、アンモニア等と反応したものも用いられる。これらの触媒は1種類でも良いし、2種類以上と混合して用いることができる。また反応に不活性な化合物や担体と混合したり、あるいはこれらに担持させて使用することもできる。触媒の使用量は特に制限されないが、通常、尿素1モルに対して、これらの金属単体または化合物が0.0001~10モル、好ましくは0.001~1モルの範囲となる量が用いられる。

【0009】本発明においては通常、2-ヒドロキシカルボン酸エステル類または2-ヒドロキシカルボン酸アミド類の過剰系で反応が行われる。従って、原料の2-ヒドロキシカルボン酸エステル類または2-ヒドロキシカルボン酸アミド類が低融点、低粘度である場合には溶媒は特に必要ではないが、高融点、高粘度の場合には溶媒を使用することが望ましい。溶媒の種類は反応系内で不活性で且つ溶解するものであれば特に制限ないが、環状カーボネート、芳香族炭化水素、エーテル等が好適に用いられる。溶媒の使用量は特に制限されないが、通常、尿素1モルに対して0.1~10モルの量となる範囲である。

【0010】本発明の反応は、2-ヒドロキシカルボン酸エステル類または2-ヒドロキシカルボン酸アミド類、尿素および触媒の混合物を反応温度に保持し、同時に反応混合物から生成したアンモニアを除去することにより行われる。アンモニアを除去するために、反応の間、反応条件下で不活性なガスを反応液中へ導入する方法も効果的であるが、不活性ガスに替えて、原料あるいは溶媒の

還流下で反応を行う方法がより効果的である。原料あるいは溶媒が高沸点の場合には減圧下で還流を行わせることが望ましい。原料あるいは溶媒の還流量は生成するアンモニア1モルに対して1~100モルとする。

【0011】本発明における反応温度は、100~250℃の範囲で、特に120~200℃が好適である。反応温度が低すぎる場合には反応速度が遅く、高すぎる場合には副反応量が増大する。反応時間は、原料の2-ヒドロキシカルボン酸エステル類または2-ヒドロキシカルボン酸アミド類の種類、触媒の種類および量、反応温度ならびに原料あるいは溶媒の還流量により異なるが、通常は0.5~20時間である。反応で生成した2,4-オキサゾリジンジオン類は、反応終了後、常法により、例えば蒸留により反応液から容易に分離して回収することができる。なお本発明の反応は回分式、連続式のいずれの方法でも行うことができる。

#### 【0012】

【実施例】次に実施例により本発明をより具体的に説明する。ただし本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。

#### 【0013】実施例1

攪拌機、還流冷却器および温度計を付した50mlの三ツ口フラスコに、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル23.63g(0.200モル)、尿素6.01g(0.100モル)および酸化亜鉛0.30gを加え、常圧、攪拌下140~157℃に加熱還流した。6時間の反応後、冷却して27.05gの反応液を得た。反応液組成を液体ク

ロマトグラフィーで分析したところ、未反応2-ヒドロキシイソ酪酸メチル12.19g、生成した5,5-ジメチル-2,4-オキサゾリジンジオン11.65gであった。この結果は、2-ヒドロキシイソ酪酸メチルの転化率は理論値50.0%に対して51.6%であり、仕込み尿素基準の5,5-ジメチル-2,4-オキサゾリジンジオンの収率は90.2%である。

#### 【0014】実施例2

実施例1と同様な反応器に、2-ヒドロキシイソ酪酸アミド12.89g(0.125モル)、尿素6.01g(0.100モル)酸化亜鉛0.30g、および溶媒としてアソソール10.81g(0.100モル)を加え、常圧、攪拌下155~168℃に加熱還流した。10時間の反応後、冷却して26.13gの反応液を得た。反応液組成を液体クロマトグラフィーで分析したところ、未反応2-ヒドロキシイソ酪酸アミド2.91g、生成した5,5-ジメチル-2,4-オキサゾリジンジオン11.30gであった。この結果は、2-ヒドロキシイソ酪酸アミドの転化率は理論値80.0%に対して77.4%であり、仕込み尿素基準の5,5-ジメチル-2,4-オキサゾリジンジオンの収率は87.5%である。

#### 【0015】比較例1~2、実施例3~5

触媒、反応温度および反応時間を変えた以外は実施例1と同様にして反応を行い、反応温度および触媒の効果について比較した。結果を表1に示す。

#### 【0016】

##### 【表1】

触媒	温度	時間	反応液	反応液組成(g)		HBM	尿素基準			
				(℃)	(Hr)	量(g)	HBM	Oxa	転化率(%)	Oxa収率(%)
比較例1	無	80	10	29.78		23.63	0.0	0	0	0
実施例3	無	150	3	29.04		20.54	3.10	13.1	24.0	
比較例2	PbO	80	10	29.87		23.44	0.19	0.8	1.5	
実施例4	PbO	120	10	28.99		19.56	4.13	17.2	32.0	
実施例5	PbO	150	3	27.32		11.41	12.18	51.7	94.3	

HBM : 2-ヒドロキシイソ酪酸メチル

Oxa : 5,5-ジメチル-2,4-オキサゾリジンジオン

#### 【0017】実施例6~8

触媒に酸化鉛、溶媒に炭酸プロピレン10.21g(0.100モル)を用い、反応圧力、反応温度および

反応時間を変えた以外は実施例2と同様にして反応を行い、反応温度について比較した。結果を表2に示す。

##### 【表2】

圧力	温度	時間	反応液	反応液組成(g)		HBD	尿素基準				
				mmHg	(℃)	(Hr)	量(g)	HBD	Oxa	転化率(%)	Oxa収率(%)
実施例6	15	120	10	28.87		11.11	2.04	13.7	15.8		
実施例7	50	150	8	26.32		2.59	11.83	79.9	91.6		
実施例8	145	180	3	26.20		2.49	12.10	80.7	93.7		

HBD : 2-ヒドロキシイソ酪酸アミド

#### 【0018】実施例9~49

実施例1と同様の反応器に2-ヒドロキシイソ酪酸メチル35.44g(0.300モル)、尿素6.01g(0.100モル)および各種触媒0.15gを加え、

常圧、攪拌下140~157℃にて3時間加熱還流し、触媒種を比較した。結果を表3に示す。

#### 【0019】

##### 【表3】

反応液	反応液組成(g)	HBM	尿素基準

	触媒	量(g)	HBM	Oxa	転化率(%)	Oxa収率(%)
実施例9	ZnO	39.88	24.84	10.87	29.9	84.2
実施例10	MgO	41.17	32.60	2.93	8.0	22.7
実施例11	CaO	39.72	24.29	11.12	31.5	86.1
実施例12	PbO	39.54	23.08	12.29	34.9	95.2
実施例13	Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39.51	23.22	12.23	34.5	94.7
実施例14	CuO	39.58	23.31	11.89	34.2	92.1
実施例15	SnO	39.63	22.96	11.72	33.5	90.8
実施例16	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.38	29.03	6.73	18.1	52.1
実施例17	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41.12	32.56	2.98	8.1	23.1
実施例18	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39.97	26.99	8.44	23.8	65.4
実施例19	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.01	26.80	8.69	24.4	67.3
実施例20	MnO <sub>2</sub>	39.86	24.94	10.55	29.6	81.7
実施例21	ZrO <sub>2</sub>	41.14	32.45	3.03	8.4	23.5
実施例22	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41.17	32.23	3.25	9.1	25.2
実施例23	SiO <sub>2</sub>	41.23	32.00	3.50	9.7	27.1
実施例24	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	39.95	25.01	10.30	29.4	79.8
実施例25	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.51	29.62	5.85	16.4	45.3
実施例26	BeO	40.58	29.26	6.29	17.4	48.7
実施例27	Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39.87	24.96	10.78	29.6	83.5
実施例28	NiO	41.25	32.04	3.46	9.6	26.8
実施例29	BaO	40.44	28.77	6.60	18.8	51.1
実施例30	WO <sub>3</sub>	40.55	29.73	5.75	16.1	44.5
実施例31	Ag <sub>2</sub> O	40.49	29.32	6.24	17.3	48.3
実施例32	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	41.13	31.66	3.80	10.7	29.4
実施例33	TeO <sub>2</sub>	39.92	24.96	10.38	29.6	80.4
実施例34	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39.66	23.92	11.59	32.5	89.8
実施例35	CdO	39.98	25.17	10.26	29.0	79.5
実施例36	Zn粉末	40.06	26.27	9.53	25.9	73.8
実施例37	ZnCl <sub>2</sub>	39.98	25.08	10.34	29.2	80.1
実施例38	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.15	26.53	8.96	25.1	69.4
実施例39	SrSO <sub>4</sub>	41.09	30.90	4.56	12.8	35.3
実施例40	Pb粉末	39.44	23.40	12.34	34.0	95.6
実施例41	PbCl <sub>2</sub>	39.72	24.24	11.03	31.6	85.4
実施例42*	塩基性炭酸鉛	39.56	23.53	11.76	33.6	91.1
実施例43**	n-Bu <sub>2</sub> SnO	39.41	23.65	11.99	33.3	92.9
実施例44**	Ti(OBu) <sub>4</sub>	40.01	25.68	9.80	27.5	75.9
実施例45***	DBU	40.11	26.04	9.45	26.5	73.2
実施例46	Pb薄板	39.53	24.24	11.68	31.6	90.5

\* 実施例42 塩基性炭酸鉛: 2PbCO<sub>3</sub> Pb(OH)<sub>2</sub>

\*\* Bu: プチル基

\*\*\* DBU: ジアザビシクロウンデセン

【0020】実施例47～51 て反応を行った。結果を表4に示す。

各種2-ヒドロキシカルボン酸エステル種について、触媒

【0021】

に酸化鉛0.15gを用い、溶媒(アソール)、反応

【表4】

温度および反応時間を変えた以外は実施例1と同様にし

実施 例No.	溶媒 (g)	温度 (°C)	時間 (Hr)	反応液 量(g)	反応液組成(g)	エステル Oxa	転化率(%)	Oxa収率(%)
47	無	165	1.5	24.87	10.10	9.81	51.5	97.1
48	無	160	2.0	28.65	11.75	10.85	50.3	94.3

4 9	10.81	170	1.0	47.62	16.60	16.28	50.1	91.9
5 0	16.22	165	1.5	49.38	9.58	17.72	67.1	92.7
5 1	13.52	165	1.5	38.14	4.20	16.65	80.4	90.9

(使用エステル)

実施例47: グリコール酸エチル 20.82g(0.20mol)

実施例48: 乳酸エチル 23.63g(0.20mol)

実施例49: マンデル酸メチル 33.24g(0.20mol)

実施例50: フェニル乳酸エチル 29.14g(0.15mol)

実施例51: 2-(2- チェニル) グリコール酸メチル 21.53g(0.125mol)

## 【0022】

【発明の効果】本発明の方法によれば、2-ヒドロキシカルボン酸エステル類または2-ヒドロキシカルボン酸アミ

ド類と尿素から2,4-オキサゾリジンジオン類が、高価なアルカリ金属化合物を使用することなく、高収率で容易に製造できる。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J	23/14		B 0 1 J 23/14	X
	23/16		23/16	X
	23/72		23/72	X
// C 0 7 B	61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0